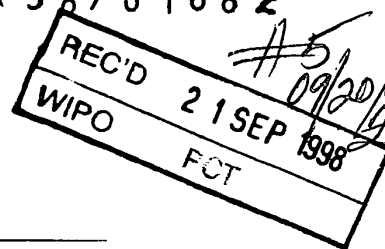


09/463525

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S E

PCT, R 98/01682



# BREVET D'INVENTION

S

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **3 AOUT 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



2

-----

808

INPI

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa

N° 55 -1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

30 JUL 1997  
97 09723 -

30 JUL 1997

## 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention☐ demande divisionnaire☐ certificat d'utilité☐ transformation d'une demande  
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

☐ différé☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITION DIISOCYANATE(S) MASQUE(S) MIXTE(S) ET SON UTILISATION EN PEINTURE POUDRE

## 3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

6 4 2 0 1 4 5 2 6

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIS

Forme juridique

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

25, quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE CEDEX

Pays

FRANCE

## 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

## 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

## 6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

## 7 DIVISIONS antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

## 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

François RICALES

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

82

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

RM



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30.

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97 09723

**R 97085**

TITRE DE L'INVENTION :

**COMPOSITION D'ISOCYANATE(S) MASQUE(S) MIXTE(S) ET SON UTILISATION EN PEINTURE  
POUDRE**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**RHODIA CHIMIE  
25, quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE CEDEX  
FRANCE**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**BERNARD Jean-Marie  
Route du Large  
Saint-Laurent d'Agny  
69440 MORNANT  
FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

8 juillet 1998

  
François RICALES

1

## COMPOSITION D'ISOCYANATE(S) MASQUE(S) MIXTES ET SON UTILISATION EN PEINTURE POUDRE

5        La présente invention a pour objet une nouvelle famille d'isocyanates masqués. Elle concerne plus particulièrement des isocyanates masqués au moyen de deux agents masquants et leur utilisation dans les techniques de revêtement au moyen de poudres.

10       Pour des raisons liées à la protection de l'environnement et à la sécurité du travail, on cherche à éliminer de plus en plus dans les techniques de revêtement, et notamment de peinture, l'utilisation des solvants.

      Dans ce contexte, des techniques de revêtement au moyen de poudres se développent de plus en plus.

15       Les isocyanates masqués commencent à être utilisés mais leur emploi est limité par le peu de composés répondant aux exigences de la chimie des poudres.

20       Une première difficulté réside dans la difficulté à trouver des isocyanates ou mélanges d'isocyanates masqués qui restent sous forme de poudre dans les conditions de stockage usuelles, conditions qui peuvent varier beaucoup d'un endroit à un autre. Cela implique que ces composés aient un point de fusion et/ou de transition vitreuse ( $T_g$ ) relativement élevé.

25       Les dérives, objet de la présente étude, n'ont pas toujours un point de fusion franc, aussi dans ce cas détermine-t-on un point de fusion apparent soit au banc koffler soit à l'aide d'une méthode de type dite capillaire (par exemple point de fusion dit "de büchi")

      Un point de transition vitreuse peut être mesuré par les techniques d'analyse thermique différentielle (ATD)

30       Il faut également que ces composés aient des points de transition vitreuse et des points de fusion suffisamment bas pour qu'ils puissent réagir dans les conditions d'utilisation des poudres.

      Il faut en outre que les composés issus des réactions de réticulation ne soient délétères ni pour la santé humaine ou animale, ni pour l'environnement.

35       C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une nouvelle famille d'isocyanates bloqués qui réponde aux contraintes évoquées ci-dessus.

      Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions utilisables dans le revêtement au moyen de poudres et qui contiennent des isocyanates bloqués.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de synthèse des isocyanates répondant aux contraintes ci-dessus.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'une composition d'isocyanates au moins partiellement masqués, et ce par au moins deux agents de masquage dont l'un au moins présente une fonction  
5 carboxylique non carbonée.

Avantageusement ladite fonction carboxylique non carbonée est choisie parmi les acides et leur sels. Il est souhaitable que ladite fonction carboxylique non carbonée soit une fonction acide (-COOH). La forme acide est préférée.

10 Ainsi il est possible de prévoir plusieurs groupes (de préférence 2 pour des raisons d'économie) masquant les fonctions isocyanates. Cette diversité peut être réalisée par mélange de divers composés masqués (en général par un seul groupe) ou de préférence par coréaction. Ces groupes masquants peuvent être tous, tels que définis ci-dessus ou bien ne répondre que pour certains d'entre eux  
15 à de telles définitions. Dans ce dernier cas, il est préférable que ceux (c'est-à-dire la somme de ceux) qui sont porteurs d'une fonction carbonyle (ester ou acide) répondent avantageusement à la formule ci-dessus (I) et correspondent au moins à environ 10% (exprimée en fonction isocyanate bloquée), avantageusement à environ 20%, de préférence à 1/3.

20 La présence d'une fonction acide carboxylique (-COOH) et notamment d'une fonction acide carboxylique directement greffée sur un noyau aromatique, avantageusement un noyau benzénique permet d'augmenter la température de fusion de l'isocyanate bloqué. Il est toutefois préférable pour préserver les excellentes qualités mécaniques du système selon la présente invention que la  
25 quantité de fonction acide présente (en équivalent) soit au plus égale à environ 9/10, avantageusement à environ 4/5, de préférence à 2/3 des fonctions isocyanates masquées. Les effets fastes des fonctions acides sur la température de transition vitreuse (Tg) se font déjà sentir à partir d'environ 10% mais il est souhaitable d'atteindre une proportion d'au moins 20%. La température de fusion et de la température de transition vitreuse (Tg) croissent continûment avec la  
30 teneur en acide jusqu'à 100%. Il est toutefois préférable que la teneur en agent bloquant porteur d'une fonction carboxylique non carbonée soit au plus 90%.

Une des mises en oeuvre parmi les plus intéressantes consiste à utiliser des isocyanates masqués au moins partiellement par un composé porteur d'une  
35 fonction acide, avantageusement par un composé de formule I où Z est une fonction acide. Il est conseillé que l'isocyanate soit alors masqué par un autre groupe que celui porteur de la fonction acide et que la fonction acide du système masquant soit compris entre 90 et 10% (exprimé en fonction isocyanate bloqué).

L'autre ou les autres agents masquants peuvent être soit des agents masquants en eux-mêmes connus (répondant aux contraintes de température de libération, ou de démasquage, spécifiées dans la présente description), soit un ester répondant à la formule I. C'est ce dernier terme de l'alternative qui est préféré.

- 5 Pour les synthèses de ces composés on peut se reporter aux modes opératoires généraux de la demande de brevet N° EP0680 984 A qui donne de bons résultats pour l'opération de masquage (éventuellement partielle) par un composé de la formule I.

- 10 Comme cela a déjà été mentionné selon la présente invention, il est préférable que le point de fusion du composé ou du mélange de composés obtenu présente un point de fusion apparent au moins égal à 30°C, de préférence 50°C.

Il est également préférable que la température de transition vitreuse soit au moins égale à 20°C avantageusement à 40°C.

- 15 Il est préférable de choisir les composés selon la présente invention de manière qu'ils réagissent complètement avec un alcool primaire à 250°C en moins d'une demi-heure.

On considère que la réaction est complète si elle est réalisée à 90% ou plus.

- 20 Ainsi que cela a été mentionné plus haut, les isocyanates pour lesquels l'invention est la plus intéressante sont ceux dont l'atome d'azote est lié à un carbone d'hybridation  $sp^3$ , et plus particulièrement aliphatiques, et notamment aux polyméthylènes diisocyanates (par exemple TMDI Tétraméthylène-Diisocyanate et HMDI [HexaméthylèneDiisocyanate =  $OCN - (CH_2)_6 - NCO$ ]) et leurs différents dérivés de condensation (biuret, etc.) et de di- et de "trimérisation"
- 25 (dans le domaine considéré, on appelle trimère les mélanges issus de la formation de cycles isocyanuriques à partir de trois fonctions isocyanates ; en fait, il y a à côté du trimère vrai des produits plus lourds issus de la trimérisation).

- 30 Selon la présente invention, Il est souhaitable et parfois nécessaire que le pourcentage de fonction isocyanate libre résiduelle soit au plus égal à 5%, avantageusement à 3%, de préférence à 1%. Les points de fusion ou de transition vitreuse les plus élevés sont obtenus avec des pourcentages ne dépassant pas 0,5%. Les teneurs en dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau sont également avantageusement faible c'est-à-dire au plus égales à 5%, avantageusement à 3%, de préférence à 1%.

- 35 Selon la présente invention, l'isocyanate est avantageusement masqué par au moins un groupe masquant portant au moins une fonction dérivée des fonctions acide et notamment les fonctions acide et ester. Le masquage peut être mixte et mettre en jeu plusieurs groupes masquants.

Il est souhaitable que dans la structure du ou des isocyanates(s), la partie du squelette reliant deux fonctions isocyanates comporte au moins un enchaînement polyméthylène  $(CH_2)_\pi$  où  $\pi$  représente un entier de deux à 10, avantageusement de 4 à 8. Cette préférence joue sur la matité et sur les performances mécaniques. Quand il y a plusieurs enchaînements, ces derniers peuvent être semblables ou différents. En outre, il est souhaitable que l'un au moins, de préférence tous ces enchaînements, soient libres en rotation et donc exocycliques.

Le taux de libération est quantifié par le test à l'octanol (voir infra).

Selon la présente invention, l'isocyanate masqué, pur ou en mélange, est issu d'un polyisocyanate, c'est-à-dire possédant au moins deux fonctions isocyanates, avantageusement plus de deux (possibilités de valeurs fractionnaires puisqu'il s'agit en général de mélange d'oligomères plus ou moins condensés), lequel est lui-même le plus souvent issu d'une précondensation ou d'une prépolymérisation de diisocyanate unitaire (parfois qualifié dans la présente description de "monomère").

D'une manière générale, la masse moléculaire moyenne de ces prépolymères ou de ces précondensats est au plus égale à 2000 (un chiffre significatif), plus couramment à 1000 (un chiffre significatif de préférence deux).

Ainsi, parmi les polyisocyanates utilisés pour l'invention, on peut citer ceux du type biuret et ceux dont la réaction de di- ou trimérisation a conduit à des cycles à quatre, cinq ou six chaînons. Parmi les cycles à six on peut citer les cycles isocyanuriques issus d'une homo- ou d'une hétéro-trimérisation de divers diisocyanates seuls, avec d'autre isocyanate(s) [mono-, di--, ou polyisocyanate(s)] ou avec du gaz carbonique (ou bioxyde de carbone), dans ce cas on remplace un azote du cycle isocyanurique par un oxygène. Les oligomères à cycles isocyanuriques sont préférés.

Les polyisocyanates préférés sont ceux qui présentent au moins une fonction isocyanate aliphatique. En d'autres termes, au moins une fonction isocyanate masquée selon l'invention est reliée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de type  $sp^3$  portant avantageusement un atome d'hydrogène, de préférence deux. Il est souhaitable que ledit carbone de type  $sp^3$  soit lui-même porté par un carbone de type  $sp^3$  et avantageusement muni d'un, de préférence de deux atomes d'hydrogène, et ce pour éviter que la fonction isocyanate considérée soit en position néopentylique. En d'autres termes, il est conseillé de choisir comme monomères (lesquels sont, en général, porteurs de deux fonctions isocyanates), au moins un composé qui porte au moins une fonction aliphatique qui ne soit ni secondaire ou tertiaire, ni néopentylique.



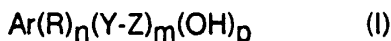
En cas de mélange obtenu à partir de plusieurs (en général, deux) types de monomères, il est préférable que celui ou ceux des monomères qui répondent aux conditions ci-dessus et/ou (avantageusement "et") à la condition sur la présence d'enchaînement polyméthylène  $(CH_2)_x$  représentent au moins 1/3, avantageusement 1/2, de préférence 2/3 des fonctions isocyanates masquées. Ainsi au cours de l'étude selon la présente invention, il a été obtenu d'excellents résultats avec des mélanges comportant deux tiers d'HMDT ("trimère" d'Hexaméthylène diisocyanate) avec de l'IPDI ou de l'IPDT ("trimère" d'IPDI), les deux étant masqués selon l'invention (le nBDI, norbornane diisocyanate et son trimère sont similaires).

On préfère bien sûr le cas où la totalité des isocyanates sont aliphatiques et même répondent au critère ci-dessus.

Les agents conduisant au(x) groupe(s) masquant(s) caractéristique(s) de l'invention sont avantageusement choisis parmi ceux qui sont issus de la condensation d'un dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau et portant une fonction choisie parmi les fonctions nitriles, et de préférence carbonyles avec un isocyanate. Il va sans dire que la condensation se fait sur la fonction phénol.

Il convient de choisir parmi les membres de cette famille ceux pour lesquels il est possible de déterminer un point de fusion apparent, cette mesure étant réalisée à température ambiante (20°C). Ce point de fusion doit être au moins égale à 30°C (un chiffre significatif) avantageusement à 50°C.

Parmi les composés de la formule (I) : on choisira les acides et leur sels (alcalin, alcalino terreux d'ammonium et/ou de phosphonium quaternaires) comme premier agent masquant, mais on pourra choisir les autres comme second ou troisième.



où Ar est un reste aromatique sur lequel est greffé n substituants R, m fonctions polaires Z choisies parmi les nitriles et les groupements carbonyles, et p fonctions hydroxyles.

Les valeurs de n, m et p sont telles que la somme  $n + m + p$  soit au plus égale au nombre de sommets substituables, avantageusement p est au plus égal à 2, de préférence il est égal à 1.

Avantageusement m est au plus égal à deux, de préférence m est égal à 1.

Avantageusement n est au plus égal à 3, de préférence choisi parmi zéro, 1, et 2, plus préférentiellement égal à zéro.

R représente des substituants indifférents pour la réaction de masquage et en général correspond à des chaînes hydrocarbonées, le plus souvent des

chaînes alcoyles au sens étymologique du terme, à savoir un alcool auquel on a enlevé sa fonction hydroxyle.

Deux substituants vicinaux R peuvent être reliés entre eux pour former un cycle qui peut être aromatique par exemple.

- 5 -Z est avantageusement choisi parmi les groupements présentant une fonction carbonyle. Parmi ces fonctions, il convient de citer les fonctions alcoxycarbonyles (ou en d'autres termes les fonctions esters), la fonction amide, la fonction cétone avec la condition préférentielle qu'il n'y ait pas d'hydrogène acide [en d'autres termes la fonction n'est avantageusement pas porteuse d'hydrogène ou si elle en porte le pKa correspondant est au moins égal à environ 20 (un chiffre significatif de préférence 2), plus préférentiellement au moins égal à environ 25] en  $\alpha$  de la fonction carbonyle (ester, cétone ou amide). Ainsi les amides (y compris lactame, voire urée) préférés sont avantageusement substitués de préférence suffisamment pour qu'il n'y ait pas d'hydrogène sur l'azote de la fonction amide ou de manière qu'il n'y ait pas d'hydrogène réactif.

- 15 Où Y est choisi parmi les groupements divalents, avantageusement -O-, -S-, NR'-, -CR'R"- avec R' et R" choisis parmi les radicaux hydrocarbonés, avantageusement alcoyles, de 1 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 4, de préférence méthyle, plus préférentiellement hydrogène ; et de préférence Y représente une liaison simple.

Il est préférable que la, ou les fonctions polaires Z (en général choisies parmi la fonction nitrile et/ou les fonctions carbonyles) ne soient pas vicinales du groupe Z comme par exemple dans l'acide salicylique.

- 25 Le reste aromatique Ar est constitué d'un ou plusieurs noyaux avantageusement condensés, hétéro- ou homocycliques. Il est préférable que Ar ne comporte pas plus de deux noyaux, et de préférence pas plus d'un noyau.

- 30 Le reste aromatique Ar peut être constitué d'un ou plusieurs noyaux hétéro- ou homocycliques, le plus souvent homocyclique en raison de leur facilité d'accès. Il convient toutefois de souligner l'intérêt des hétérocycles à 6 chaînons qui présentent une température de libération très inférieure à celle des homocycles correspondants.

Il est souhaitable que le nombre total de carbones du dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau soit au plus égal à 20, de préférence à 10 (un chiffre significatif).

- 35 Ce noyau est avantageusement à 6 chaînons, les chaînons étant constitués de carbone ou d'azote avec le nombre de substituants nécessaires à la valence de ces atomes.

Parmi les acides et dérivés, notamment esters, donnant les résultats les plus satisfaisants, il convient de citer les acides greffés sur un noyau benzénique ou sur des noyaux pyridiniques. Ainsi, les acides métahydroxy-, et surtout parahydroxybenzoïques, et leurs dérivés donnent de bons résultats.

- 5 Il convient également de citer l'association des composés acides selon l'invention avec les agents usuels de blocage, tels que oxime, lactame, pyrazole, triazole et en particulier les composés visés aux demandes EP N°661 278 et WO 97/24 386.

- 10 Ainsi, il est souhaitable que ledit agent masquant présentant une fonction carboxylique représente en équivalent au moins 10% de l'ensemble des agents masquants, avantageusement au moins 20% de l'ensemble des agents masquants, de préférence 1/3 mais les effets sont très marqués lorsque l'on approche ou dépasse 50%.

- 15 Pour favoriser la forme solide, ledit agent masquant portant une fonction carboxylique présente au plus par agent masquant 4, avantageusement 2 groupements méthyle ou méthylène libre en rotation (c'est-à-dire non engagés dans un cycle).

- 20 Pour réduire la température de durcissement (de réticulation), on peut ajouter à la formulation des catalyseurs de formation d'uréthane comme le DBTDL (dibutyldilaurate d'étain), ajoutés directement dans le prémalaxage ou en tant que mélange maître.

Les polyols utilisables avec les composés selon la présente invention sont ceux connus de l'homme de métier.

Les additifs également.

- 25 Les peintures en poudre, qui font l'objet de la présente invention, peuvent avantageusement être fabriquées en malaxant en fusion les composés de la formulation. D'abord, on les prémalaxe dans un malaxeur puis on les fait fondre, on les homogénéise et les disperse dans une extrudeuse à une ou plusieurs vis.

- 30 Il est souhaitable que la température de mélange de malaxage et d'extrusion soit au plus égale à environ 130°C, avantageusement à environ 110°C, de préférence à 100°C (3 chiffres significatifs). Il est souhaitable que la température d'extrusion soit au moins égale à environ 60°C, avantageusement à environ 70°C, de préférence aux alentours de 80-90°C. On laisse refroidir la matière extrudée obtenue, on la passe dans un moulin jusqu'à l'obtention d'une  
35 peinture présentant la granulométrie souhaitée (en général  $d_{90}$  est au plus égal à environ 200 micromètres, avantageusement à 100 micromètres (deux chiffres significatifs) et  $d_{10}$  au moins égal à environ 20 micromètres, avantageusement à

environ 50 micromètres) en vue de son application sur des supports métalliques comme l'acier, l'aluminium ou d'autres alliages, le verre, le plastique, le bois.

Le rapport entre le(s) polyol(s) et le(s) isocyanate(s) est défini par la stoechiométrie de déblocage. On choisit en général la quantité stoechiométriquement nécessaire d'isocyanates pour réagir avec la totalité des hydroxyles libres, avec une tolérance de 20%, avantageusement de 10%, de préférence de 5%. Comme il est préférable d'être en excès d'isocyanates, on préfère les fourchettes légèrement décalées. En d'autres termes, la quantité d'isocyanates à ajouter est avantageusement au moins égale à environ 90% et au plus égale à environ 120% de la quantité stoechiométrique ; de préférence elle est au moins égale à 95% et au plus égale à environ 110% de la quantité stoechiométrique ; l'intervalle le plus fréquent, et donc le plus souhaitable, étant au moins égal à 100% (3 chiffres significatifs) et au plus égal à 105% de la quantité stoechiométrique. Lorsque l'on utilise des systèmes présentant une forte proportion d'acide libre (par exemple au moins 2/3 des fonctions isocyanates masquées, voir supra) on peut envisager d'augmenter le rapport entre isocyanate et fonction hydroxyle de 10 à 30 points (%) environ par rapport aux valeurs ci dessus.

La poudre obtenue peut être appliquée avec un pistolet électrostatique ou par un lit fluide. L'application préférée de la présente invention est celle effectuée avec le pistolet électrostatique à charge et à effet Corona ou par frottement (triboélectrique).

Le substrat sur lequel la peinture est appliquée, principalement de l'acier, l'aluminium, peut ou non être préchauffé avant l'application. Une fois appliquée, la poudre est fondue et durcie au four pendant 10 minutes à 2 heures, à une température comprise entre 140 et 220°C selon que le système est ou non catalysé en général pendant 10 à 30 minutes à une température variant de 180°C à 220°C.

Compte tenu de ce qui précède, l'homme de métier adaptera la cuisson en se rappelant que l'augmentation de la température de cuisson permet de diminuer la durée et réciproquement.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Dans tous les exemples, HDT ou HMDT signifie hexaméthylène diisocyanate trimère connu sous le nom commercial de TOLONATE® HDT et IPDT signifie Isophorone diisocyanate trimère.

**Exemple 1 de synthèse d'HDT bloqué par un mélange (80/20 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et d'acide parahydroxy-benzoïque**

Dans un réacteur thermostaté de 500 ml, équipé d'une agitation mécanique, on introduit 136,2 g de produit TOLONATE® HDT dont la teneur en fonctions isocyanates (NCO) est de 0,521 mole pour 100 g de HDT. On ajoute successivement 86,4 g de parahydroxybenzoate de méthyle et 19,6 g d'acide parahydroxybenzoïque. La température du milieu réactionnel portée à 86°C et 3,7 g de triéthylamine sont alors ajoutés. La température du milieu réactionnel est alors portée à 100°C. Après 2 heures 45 à 100°C, le milieu réactionnel est refroidi puis broyé pour donner une poudre. Le taux de fonctions isocyanates libres est de 1,05% et la Tg du produit est de l'ordre de 30°C.

10

**Exemple 2 de synthèse d'HDT bloqué par un mélange (65/35 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et d'acide parahydroxybenzoïque**

Dans un réacteur thermostaté de 500 ml, équipé d'une agitation mécanique, on introduit 200 g de produit TOLONATE® HDT, dont la teneur en fonctions isocyanates (NCO) est de 0,521 mole pour 100 g de HDT. On ajoute successivement 113,3 g de parahydroxybenzoate de méthyle et 50,4 g d'acide parahydroxybenzoïque. La température du milieu réactionnel est portée à 26°C et 3 g de triéthylamine sont alors ajoutés. La température du milieu réactionnel est alors portée à 93°C. Après 30 minutes à 93°C, la température du milieu réactionnel est portée à 130°C. La masse fondue est soutirée, refroidie puis broyée pour donner 344 g de poudre. Le taux de fonctions isocyanates libres rapporté à l'HDT est de 1,3% et la Tg du produit est de l'ordre de 32°C. L'analyse infrarouge en pastille Kbr indique la présence des bandes de la fonction acide à 2500 cm<sup>-1</sup>, une très faible teneur, voire une absence de bandes correspondant aux fonctions acides (1650 cm<sup>-1</sup> et 1550 cm<sup>-1</sup>) et la présence des fonctions carbamates.

25

La teneur en fonctions isocyanates potentielles est de 12,03%.

**Exemple 3 de synthèse d'HDT bloqué par un mélange (50/50 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et d'acide parahydroxybenzoïque**

30

On applique la même méthode que décrite dans l'exemple 2. On récupère ainsi 342 g de poudre blanche.

Le taux de NCO libres exprimé en HDT non bloqué est de 0,7% soit 0,175% en poids de fonctions NCO résiduels. La Tg du produit est de 35°C environ.

35

La teneur en NCO potentiels est de 11,95%.

L'analyse infrarouge présente les bandes caractéristiques du produit attendu.

**Exemple 4 de synthèse d'un mélange de (85/15% en poids) de (HDT/IPDT) bloqué par un mélange (65/35 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et d'acide parahydroxybenzoïque**

5 On utilise le même mode opératoire que l'exemple 2 à la différence que le mélange des deux polyisocyanates HDT et IPDT (119 g et 21 g) est introduit en lieu et place de l'HDT, que les quantités en agent bloquant sont ajustées et que le soutirage se fait à 160°C. Après soutirage et refroidissement, le produit est broyé.

La Tg du produit est de l'ordre de 35°C et le taux de fonctions isocyanates libres est de 0,2% en poids soit 0,82 % en HDT non bloqué.

10 Le spectre infra rouge possède les bandes caractéristiques au produit attendu.

**Exemple 5 de synthèse d'HDT bloqué par un mélange (94/6 mole à mole) de parahydroxybenzoate de méthyle et de sel de calcium de l'acide parahydrobenzoïque**

15 Dans un réacteur thermostaté de 500 ml, équipé d'une agitation mécanique, on introduit 141,25 g de produit TOLONATE® HDT dont la teneur en NCO est de 0,521 mole pour 100 g de HDT. On ajoute successivement 111,9 g de parahydroxybenzoate de méthyle, 6,07 g d'acide parahydroxybenzoïque et 4,4 g de carbonate de calcium. La température du milieu réactionnel est portée à 120°C et maintenue pendant 45 minutes. Le mélange réactionnel est refroidi à 80°C et 1,3 g de triéthylamine sont alors ajoutés. La température du milieu réactionnel est alors portée à 95°C. Le milieu réactionnel est soutiré et broyé à température ambiante pour donner une poudre. Le taux de NOC libres est de 0,69% et la Tg  
20 du produit est de l'ordre de 26°C.  
25

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition d'isocyanates au moins partiellement masqués, caractérisée par le fait qu'elle est masquée par au moins deux agents de masquage dont au moins un, présente une fonction carboxylique non carbonée.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ladite fonction carboxylique non carbonée est choisie parmi les acides et leur sels.
- 15 3. Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que ladite fonction carboxylique non carbonée est une fonction acide (-COOH).
- 20 4. Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présentant une fonction carboxylique représente en équivalent au moins 10% de l'ensemble des agents masquants.
- 25 5. Composition selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présentant une fonction carboxylique représente en équivalent au moins 20% de l'ensemble des agents masquants.
- 30 6. Composition selon les revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que ledit agent masquant présentant une fonction carboxylique présente au plus par agent masquant 4, avantageusement 2 groupements méthyle ou méthylène libre en rotation.
- 35 7. Composition selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que ledit agent masquant à fonction carboxylique répond à la formule
 
$$\text{Ar(R)}_n(\text{Y-Z})_m(\text{OH})_p \quad (\text{I})$$
 où Ar est un reste aromatique sur lequel est greffé n substituants R, m fonctions polaires Z choisies parmi la fonction acide carboxylique et ses sels, et p fonctions hydroxyles ; les valeurs de n, m et p sont telles que la somme  $n + m + p$  soit au plus égale au nombre de sommets substituables, avantageusement p est au plus égal à 2, de préférence il est égal à 1.
8. Composition selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que ladite fonction carboxylique est liée directement à un noyau aromatique.

9. Composition selon les revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les agents masquants autres sont choisis parmi les agents masquants en eux-mêmes connus.
- 5 10. Utilisation dans une formulation de peinture poudre de la composition selon les revendications 1 à 9.